

УДК 541.14

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В БЕССЕРЕБРЯНЫХ ПРОЦЕССАХ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

А. Д. Гришина, А. В. Ванников

Рассмотрено использование бессеребряных слоев на основе межмолекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ) для записи информации, регистрации светового воздействия, а также с целью микрофильмирования. В основе процессов лежит способность КПЗ подвергаться диссоциации при поглощении света с образованием продуктов, спектр поглощения которых отличен от спектра исходных пленок, включающих КПЗ. Изложены общие положения, относящиеся к механизму фотодиссоциации КПЗ; рассмотрены особенности фотопревращений конкретных систем, используемых в качестве светочувствительных.

Библиография — 142 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1393
II. Условия фотодиссоциации КПЗ	1395
III. Предельная светочувствительность слоев в отсутствие усиления изображения	1399
IV. Светочувствительные КПЗ на основе органических систем	1400
V. Светочувствительные КПЗ на основе металлоорганических соединений	1409

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы широко изучаются органические системы, изменяющие физико-химические свойства при фотовоздействии. Соединения или композиции, изменяющие оптические свойства в результате освещения, используются для записи изображения¹⁻⁴.

Светочувствительные слои на основе органических материалов характеризуются высокой разрешающей способностью, возможностью в ряде случаев многократного проведения циклов записи — стирание, отсутствием стадий химического проявления и фиксирования, проявлением (усилением) изображения при экспонировании или простыми физическими методами (например, термообработкой) и, таким образом, возможностью получения изображения в реальном масштабе времени, исключением из процесса записи дефицитного серебра и целым рядом других ценных свойств. Вместе с тем чувствительность органических слоев на несколько порядков ниже чувствительности бромсеребряных фотоматериалов. В настоящее время все это определяет перспективность их использования в репрографии и фотографии специального назначения, требующей высокого разрешения. В имеющихся монографиях и обзорах подробно рассмотрены механизмы фотохромных превращений в органических соединениях^{1, 2, 5}, реакции диазосочетания для солей диазония в связи с их использованием при диазопечатании и в везикулярном процессе⁶⁻¹⁰, а также физико-химические основы электрофотографического процесса^{11, 12}.

В данном обзоре обсуждены особенности изменения под воздействием света химических и оптических свойств систем на основе комплексов с переносом заряда (КПЗ). Рассмотрены двух- или многокомпонентные

композиции, для которых первичной стадией сложного процесса изменения положения полос оптического поглощения является переход электрона от донорного компонента КПЗ к акцепторному. Особый интерес к межмолекулярным комплексам определяется следующими двумя факторами. Первый — наличие межмолекулярной связи — исключает ограничение диффузией скорости протекания фотореакции двух молекул. Второй — ионизация донорного компонента — отвечает поглощению одного кванта света, т. е. не требует источников света высокой интенсивности и в зависимости от характера выбранных компонентов, а также свойств пленкообразующей среды может происходить под воздействием света с длинами волн от 250 до 1500 нм. Системы на основе КПЗ начинают находить практическое применение для регистрации изображения благодаря высокой скорости переокрашивания, возможности оптического проявления^{13–16} и термического фиксирования¹⁷.

Задача получения материалов, изменяющих окраску под воздействием света, определяет выбор соединений, обладающих системой сопряженных связей. В этих соединениях за поглощение в видимой, ближних УФ- и ИК-областях ответственны делокализованные π -электроны, отличающиеся близким расположением разрешенных энергетических уровней. Цвет органических молекул определяется размерами системы сопряжения в сочетании с наличием электронодонорных и электроноакцепторных групп и их химическим составом^{18–20}. Наибольшее смещение положения полос оптического поглощения обусловлено изменением размеров областей непрерывного сопряжения¹⁸.

Зависимость положения полосы оптического поглощения от размеров системы сопряженных связей получена Куном^{21–23} для цианиновых красителей. Установлено, что в симметричных молекулах, имеющих равные длины простой и двойной связей, энергетические уровни расположены монотонно и соответствуют следующему соотношению между положением максимума оптического поглощения и числом звеньев N сопряженной цепи:

$$\lambda_{\text{макс}} = \frac{8\pi c l^2}{h} \cdot \frac{N^2}{N+1}, \quad (1)$$

где l — длина одного звена цепи. В несимметричных молекулах красителей вследствие различия в длинах простой и двойной связей энергетический спектр соответствует увеличенному расстоянию между верхним заполненным и нижним незаполненным уровнями по сравнению с расстоянием как между верхними заполненными, так и нижними незаполненными орбиталями. Такое расположение уровней характерно для многих сопряженных молекул, что обуславливает появление спектра в длинноволновой области при переходе от молекулы к катион- или анион-радикалу.

Смещение спектра поглощения из видимой в УФ-область сопровождается разрыв системы сопряженных связей при переходе тиазиновых, трифенилметановых и других красителей в лейкоформу^{18, 24–26, 13–15}, а ксантеновых — в лактонную^{27–31}.

Ниже приведен анализ некоторых специфических свойств КПЗ, которые следует учитывать при выборе компонентов комплекса. Ими является спиновое состояние на диссоциативном уровне для комплексов различного типа, а также область максимальной светочувствительности в условиях различных способов возбуждения системы.

II. УСЛОВИЯ ФОТОДИССОЦИАЦИИ КПЗ

Начиная с 1952 г., когда Малликен обобщил накопленный материал по донорно-акцепторному взаимодействию и первым дал явлению квантовохимическое описание (в газовом приближении), в этой области появилось большое число оригинальных работ, обзоров и монографий³²⁻³⁹.

В соответствии с развиваемыми Малликеном и Персоном³³ представлениями в системе, включающей донор (Д) и акцептор (А) электронов,

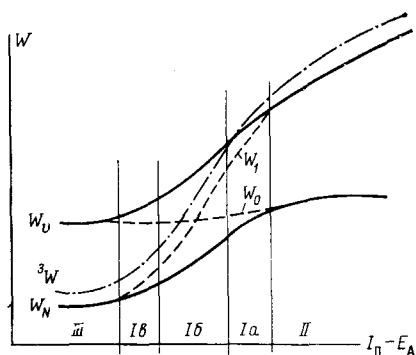


Рис. 1

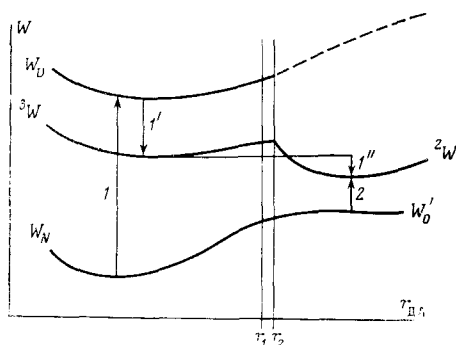


Рис. 2

Рис. 1. Энергетическая схема электронных донорно-акцепторных комплексов. Уровни: W_N — основной, W_0 — возбужденный, 3W — триплетный, W_0 — состояния без связи (ДА), W_1 — дативный (D^+-A^-); I_D — потенциал ионизации донора, E_A — сродство к электрону акцептора

Рис. 2. Схема образования нон-радикалов в донорно-акцепторной неупорядоченной системе: 1, 1', 1'' — фотодиссоциация КПЗ, 2 — термовозбуждение системы Д+А; W_0' — уровень разделенных Д и А, 2W — уровень разделенных D^+ и A^- , $r_{DA} < r_1$ — область КПЗ, $r_1 < r_{DA} < r_2$ — эксиплексы, $r_{DA} > r_2$ — разделенные Д и А, или D^+ и A^-

возникает межмолекулярная связь за счет смешивания состояния, в котором между Д и А имеет место только ван-дер-ваальсово взаимодействие (ДА), и дативного состояния (D^+-A^-), в котором электрон полностью перенесен с донора на акцептор. Время пребывания системы в каждом из этих состояний $\tau \approx h/W_{01}$ соответствует $\sim 10^{-13} \div 10^{-14}$ сек⁴⁰, так как постоянная Планка $h = 4,2 \cdot 10^{-15}$ эв·сек и интеграл $W_{01} = \int \phi(ДА) \cdot N \cdot \phi(D^+-A^-) d\tau = 0,05 \div 0,5$ эв. Здесь $\phi(ДА)$ и $\phi(D^+-A^-)$ — волновые функции состояний без связи и дативного соответственно. Таким образом, в результате смешивания состояний формируется диполь $D^{+\delta}A^{-\delta}$, где δ — степень переноса заряда. Экспериментальные методы измерения δ подробно рассмотрены в работах^{33, 41}. Представление о переносе заряда вводится в работе Хауссера и Мюррела⁴² при квантовохимическом описании состояния димеров из идентичных ион-радикалов, поскольку в ион-радикале потенциал ионизации близок к сродству к электрону. В отличие от дативного состояния КПЗ в димере вследствие полной идентичности нон-радикалов это состояние соответствует не направленному переходу заряда от одного ион-радикала к другому, а перескоку двух электронов в спаренном состоянии между ион-радикалами с частотой, которая, как указано выше, близка к 10^{14} ·сек⁻¹.

На рис. 1 приведена обобщенная энергетическая диаграмма донорно-акцепторных систем различного типа. Особенностью КПЗ является то, что вследствие смешивания состояний (ДА) и (D^+-A^-) энергетический уровень основного состояния W_N лежит ниже положения его составляю-

ших W_0 и W_1 (участок I, рис. 1). Выигрыш энергии составляет: для слабых КПЗ, когда $W_1 \gg W_0$ (участок Ia, рис. 1)

$$W_N - W_0 = -(W_{01} - W_0 S_{01})^2 / (W_1 - W_0); \quad (2)$$

в окрестности $W_0 \simeq W_1$ (участок Ib, рис. 1), если $W_1 \gtrless W_0$, то

$$W_N - W_0 = -(W_{01} - W_0 S_{01}) / (1 + S_{01}), \quad (3)$$

и если $W_0 \gtrless W_1$, то

$$W_N - W_1 = -(W_0 - W_1 S_{01}) / (1 + S_{01}), \quad (4)$$

для «обратных» КПЗ, когда $W_0 \gg W_1$ (участок Ib, рис. 1)

$$W_N - W_1 = -(W_{01} - W_1 S_{01})^2 / (W_0 - W_1). \quad (5)$$

В случае КПЗ значение интеграла перекрытия $S_{01} = \int \varphi(\text{ДА}) \cdot \varphi(\text{Д}^+ - \text{А}^-) d\tau$ составляет $\sim 0,01 - 0,1$ ⁴³. Возбужденный энергетический уровень W_v в КПЗ превышает составляющие W_1 или W_0 на величину

$$W_v - W_1 = (W_{01} - W_1 S_{01})^2 / (W_1 - W_0), \quad (6)$$

или

$$W_v - W_0 = (W_{01} - W_0 S_{01})^2 / (W_0 - W_1) \quad (7)$$

на участках Ia и Ib соответственно. В случае $W_1 \simeq W_0$ (участок Ib) при $W_1 \gtrless W_0$

$$W_v - W_1 = (W_{01} - W_1 S_{01}) / (1 - S_{01}) \quad (8)$$

и при $W_0 \gtrless W_1$

$$W_v - W_0 = (W_{01} - W_0 S_{01}) / (1 - S_{01}). \quad (9)$$

В конденсированной среде положение уровня W_1 определяется соотношением

$$W_1 = I_D - E_A - Q - P + (C \pm K) \mp V.$$

Здесь Q — энергия кулоновского притяжения между ион-радикалами разных знаков, P — энергия поляризации системы, $C+K$ и $C-K$ — энергия кулоновского отталкивания между неспаренными электронами при их синглетной и триплетной ориентациях соответственно, K — обменная энергия отталкивания, V — вклад в дативное состояние структуры с ковалентной связью. Величина V значительна в случае прочных πv -; πv - и σ -комплексов³⁵. Вследствие наличия вклада V для большинства донорно-акцепторных систем чисто ионный триплетный уровень дативной структуры:

$$^3W_1 = I_D - E_A - Q - P + C + (V - K) \quad (10)$$

лежит выше синглетного уровня:

$$^1W_1 = I_D - E_A - Q - P + C - (V - K). \quad (11)$$

Триплетное состояние КПЗ (3W , рис. 1) возникает после полного перехода электрона с донора на акцептор и есть ни что иное, как чисто ионная триплетная конфигурация дативной структуры³⁵. Волновая функция

триплетного состояния комплекса (φ_T) описывается сочетанием волновых функций $\varphi(D^+)$ и $\varphi(A^{\dot{-}})$, соответствующих распределению плотности неспаренного электрона в катионном (D^+) и анионном ($A^{\dot{-}}$) радикале³³:

$$\begin{aligned}\varphi_T(m_s = +1) &= A \{ \varphi(D^+ \uparrow) \varphi(A^{\dot{-}} \uparrow) \}, \\ \varphi_T(m_s = -1) &= A \{ \varphi(D^+ \downarrow) \varphi(A^{\dot{-}} \downarrow) \}, \\ \varphi_T(m_s = 0) &= (\psi_I - \psi_{II}) / (2 - S_{01}^2)^{1/2},\end{aligned}\quad (12)$$

где

$$\begin{aligned}\psi_I &= A \{ \varphi(D^+ \uparrow) \cdot \varphi(A^{\dot{-}} \downarrow) \} \text{ и} \\ \psi_{II} &= A \{ \varphi(D^+ \downarrow) \cdot \varphi(A^{\dot{-}} \uparrow) \}.\end{aligned}\quad (13)$$

Стрелками отмечена ориентация спина неспаренного электрона.

При наличии вклада V уровень 3W может превышать положение W_v в случае слабых КПЗ, в пределе контактных (участок II, рис. 1), имеющих $W_{01} \simeq 0$, $S_{01} \simeq 0$ и $W_v \simeq {}^1W_1$ (формула (6))⁴⁴⁻⁴⁶. Он смещается в область $W_N < {}^3W < W_v$ при переходе к сильным КПЗ (участок I, рис. 1) и по мере уменьшения разности $I_D - E_A$ снижается до уровня $J = {}^3W - {}^1W_1 = 2(V - K)$ при переходе к ион-радикальным солям, для которых $W_{01} = 0$, $S_{01} = 0$ и $W_N = {}^1W_1$ (формула (5)).

В лл-комплексах член V незначителен, и дативная структура имеет в основном ионный характер ($D^+A^{\dot{-}}$). Для таких комплексов возможно смещение триплетного уровня в положение, лежащее ниже синглетного дативного (формулы (10) и (11))^{47, 48}.

Как уже отмечалось, диссоциация донорно-акцепторных комплексов на ион-радикалы является первичным актом сложного процесса, приводящего к изменению спектра поглощения пленочных материалов. Поскольку диссоциация произойдет с большей вероятностью после заселения под действием света уровня с наиболее полным разделением зарядов, то диссоциативными в слабых, контактных комплексах являются как триплетный уровень 3W , так и возбужденный синглетный W_v , в сильных КПЗ — только уровень 3W и в ион-радикальных солях — как триплетное, так и основное синглетное состояния.

Диссоциативный уровень может быть достигнут в контактных комплексах и КПЗ фотовоздействием в полосе поглощения комплексов

$$h\nu = W_v - W_N, \quad (14)$$

а в «обратных» КПЗ — термовозбуждением. Диссоциация произойдет в том случае, если диссоциативный уровень окажется выше уровня разделенных растворителем ион-радикалов 2W ⁴⁹, т. е. при условии:

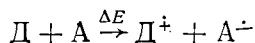
$$\begin{aligned}I_D - E_A - Q - \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{\mu^2}{a^3} &\gtrless \\ &\gtrless I_D - E_A - Q_1 - \frac{2e^2}{r_n} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right).\end{aligned}$$

Здесь $[2(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)] \cdot (\mu^2/a^3)$ — энергия поляризации диполя $\mu = e r_{D^+, A^{\dot{-}}}$ ^{40, 37}; $r_{D^+, A^{\dot{-}}}$ — расстояние между донорным и акцепторным компонентами комплекса; ϵ — диэлектрическая постоянная среды; a — радиус полости, поляризованной диполем μ ; $(e^2/r_n)(1 - 1/\epsilon)$ — энергия поляри-

зации ион-радикала радиуса r_n ; Q_1 — энергия кулоновского притяжения между разделенными растворителем ион-радикалами.

Процесс фотодиссоциации для случая, когда диссоциативным является уровень 3W , представлен на рис. 2. Многие включающие КПЗ неупорядоченные системы, жидкости и пленки, характеризуются наличием ион-радикалов даже в условиях, когда разность $^3W - W_N$ (см. формулы (12), (13) и (2) — (5)) достаточно велика и не может обеспечить термической диссоциации. По мнению Стюарта и др.^{50, 51}, появление ион-радикалов в темновых условиях связано с образованием КПЗ в триплетно-возбужденном состоянии в момент получения комплекса при растворении акцептора в донорной жидкости. При этом $^3W - W_N = \Delta H + \delta$, где $\Delta H = W'_0 - W_N$ — теплота образования комплекса, $\delta = ^3W - W'_0$ — энергия активации термического образования ион-радикалов.

Приведенное объяснение не является, по-видимому, единственно возможным. Как показано на рис. 2, в жидкости и пленках, в которых в равновесии одновременно существуют и КПЗ, и разделенные растворителем Д и А, можно ожидать при термовозбуждении протекание реакции по пути 2:



без соударения частиц. Согласно теории, развитой Догонадзе и Кузнецовым⁵², путь 2 осуществляется без изменения расстояния между компонентами и обусловлен туннельным переходом электрона. Этот переход происходит при термическом возбуждении системы (Д + А) до положения, совпадающего с уровнем 2W , и в условиях, когда вследствие флуктуационных изменений ориентация растворителя относительно молекул А и Д становится совпадающей с ориентацией вокруг ионов A^- и D^+ .

Фотодиссоциация КПЗ на ион-радикалы впервые была предположена в работах Мак-Глинна^{45, 46}. Фотораспад КПЗ рассмотрен в обзорах Сергеева и др.^{53, 54}, Нагакуры⁵⁵, Дэвидсона³⁷, а также в работе⁵⁸ в связи с использованием этого явления при фотополимеризации, фотосинтезе и фотоокислении.

Выяснение характера диссоциативного уровня имеет существенное значение для установления режима работы светочувствительных систем. В жидких и пленочных системах кислород — тушитель триплетной энергии — значительно снижает определяющий светочувствительность системы квантовый выход продуктов фотодиссоциации в случае диссоциации через триплетный уровень^{59, 55, 13}; отсутствие влияния молекулярного кислорода служит основанием для вывода о диссоциации через синглетное состояние, характерное только для контактных комплексов^{59, 55, 60–62}.

Фотодиссоциация может быть осуществлена путем возбуждения как комплекса, так и его отдельных компонентов. В последнем случае переход электрона от донора к акцептору обусловлен уменьшением разности $I_D - E_A$ за счет снижения I_D на величину $\sim h\nu_D$ при возбуждении в полосе поглощения донора или возрастания E_A на величину $h\nu_A$, если фотовоздействие осуществляется в полосе поглощения акцептора^{18, 22, 63}. Фотовозбуждение отдельного компонента эффективно в том случае, когда светочувствительным является компонент комплекса, изменяющий окраску, а содержание второго компонента, которое определяется константой равновесия

$$K = [ДА]/[Д][А], \quad (15)$$

обеспечивает пребывание в состоянии комплекса подавляющей доли светочувствительного компонента. Одновременное присутствие светочувст-

вительного компонента и в составе комплекса, и в свободном состоянии обуславливает снижение квантового выхода продуктов фотодиссоциации комплексов (за счет поглощения части квантов света свободными молекулами).

III. ПРЕДЕЛЬНАЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЛОЕВ В ОТСУТСТВИЕ УСИЛЕНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ

Основными характеристиками фотослоев являются светочувствительность и разрешающая способность. Поскольку в органических материалах превращение претерпевает отдельная молекула, то разрешающая способность этих материалов чрезвычайно высока, а светочувствительность низка, так как она ограничена квантовым выходом $\Phi \leq 1$. Можно оценить верхний предел светочувствительности, исходя из скорости расхождения концентрации c изменяющего окраску компонента (или в целом КПЗ):

$$-dc/dt = I_{\text{погл}} \Phi / l. \quad (16)$$

Здесь $I_{\text{погл}}$ — поглощенная в пленке мощность светового потока, l — толщина пленки. После подстановки в (16) значений $c = D/\epsilon l$ и $I_{\text{погл}} = I_0(1 - 10^{-D_1})$, где D — оптическая плотность компонента, изменяющего окраску; D_1 — оптическая плотность слоя в области длин волн падающего света; ϵ — коэффициент экстинкции; I_0 — мощность падающего на пленку светового потока, соотношение между падающей энергией светового потока $I_0 dt$ (дж/см^2) и изменением D приобретает форму:

$$I_0 dt = \frac{dD}{1 - 10^{-D_1}} \frac{1,196 \cdot 10^5}{\epsilon \Phi \lambda}. \quad (17)$$

Здесь ϵ в $\text{л}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$ для жидкости и в $\text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$ для пленок, λ — длина волны падающего света в нм . По ГОСТу светочувствительность бромсеребряных слоев определяется по энергии падающего света, вызывающего изменение оптической плотности на $\Delta D = 0,2$:

$$S_{0,2} = 10^{-4}/I_0 \Delta t K,$$

где K — коэффициент видности — имеет максимальное значение 680 при $\lambda = 555 \text{ нм}$ ⁶⁴. Приняв $\Phi = 1$, $\epsilon = 10^5 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$, $10^{-D_1} \ll 1$, длину волны падающего света λ , равной 555 нм и совпадающей с максимумом поглощения соединения, находим, что

$$I_0 \Delta t_{0,2} \simeq 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ дж/см}^2,$$

т. е. предельно достижимая светочувствительность отвечает значению $S_{0,2} \simeq 4 \cdot 10^{-4}$ единиц ГОСТа и на несколько порядков ниже, чем в случае бромсеребряных пленок. Следует отметить, что для оценки светочувствительности бессеребряных слоев принята величина $I_0 \Delta t_1$, соответствующая изменению D на $\Delta D = 1$. В настоящее время $I_0 \Delta t_1$ используют, главным образом, в том случае, когда запись информации производится путем обесцвечивания окрашенных пленок, особенно при высокой плотности оптического поглощения. При окрашивании бесцветных пленок во многих работах светочувствительность оценивают по $I_0 \Delta t_{0,2}$.

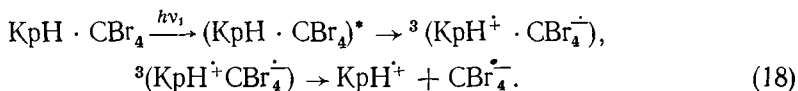
Таким образом, системы с $\Phi \leq 1$ могут быть с успехом использованы при микрофильмировании, когда определяющей является разрешающая способность слоя. Задача получения слоев с высокой светочувствитель-

ностью требует усиления изображения, аналогичного проявлению в случае бромсеребряной фотографии и приводящего в свою очередь к снижению разрешающей способности за счет того, что чувствительным элементом становится не молекула, а зерно.

IV. СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КПЗ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В настоящее время широко исследуются и внедряются в промышленность светочувствительные композиции, состоящие из цианиновых красителей⁶⁵ и их оснований^{66, 67}, лейкоксантенов, лейкоантрахинона, лейкодиарилметанов^{66, 68}, аминов^{67, 69, 70}, лейкотрифенилметановых и стироловых красителей^{13-16, 71, 72} (в качестве изменяющего окраску донорного компонента) и из акцепторов $A-C-X_s$ ^{65-72, 13-16} (где $A=H, Cl, Br, I$, а $X=Cl, Br, I$) или $Cl_2BrCCBrCl_2$, а также серусодержащих акцепторов типа $AgSH$ и AgS_2Ag или сульфобензилгалогенидов⁶⁶. Дополнительно к приведенным выше веществам в состав композиции входят также свободнорадикальный ингибитор и полимерное связующее. Светочувствительный состав наносится либо на бумажную, либо на полимерную подложку. Следует заметить, что только компанией «Горизонтс Инкорпорешн» в США получено более 250 патентов на светочувствительные композиции такого типа.

Наиболее подробно протекание фотореакций в твердых слоях изучено при использовании в сочетании с $СВг_4$ лейкотрифенилметановых красителей¹³⁻¹⁶ ($КрН$), например, лейкокристаллического фиолетового с добавками ингибитора для $СВг_2$ — трифенилсурьмы и связующего полистирола. Показано¹³⁻¹⁶, что в отличие от $КрН$ и $СВг_4$, поглощающих в области $\lambda < 370$ нм, композиции этих веществ включают также дополнительный спектр до 450 нм, придающий всей пленке желтую окраску. Возникновение дополнительного поглощения свидетельствует об образовании КПЗ (обозначим его $КрН \cdot СВг_4$). Фотодиссоциация КПЗ при освещении в полосе его поглощения (формула (14)) происходит только в отсутствие O_2 и, следовательно, протекает через заселение триплетного уровня 3W в соответствии с реакцией:



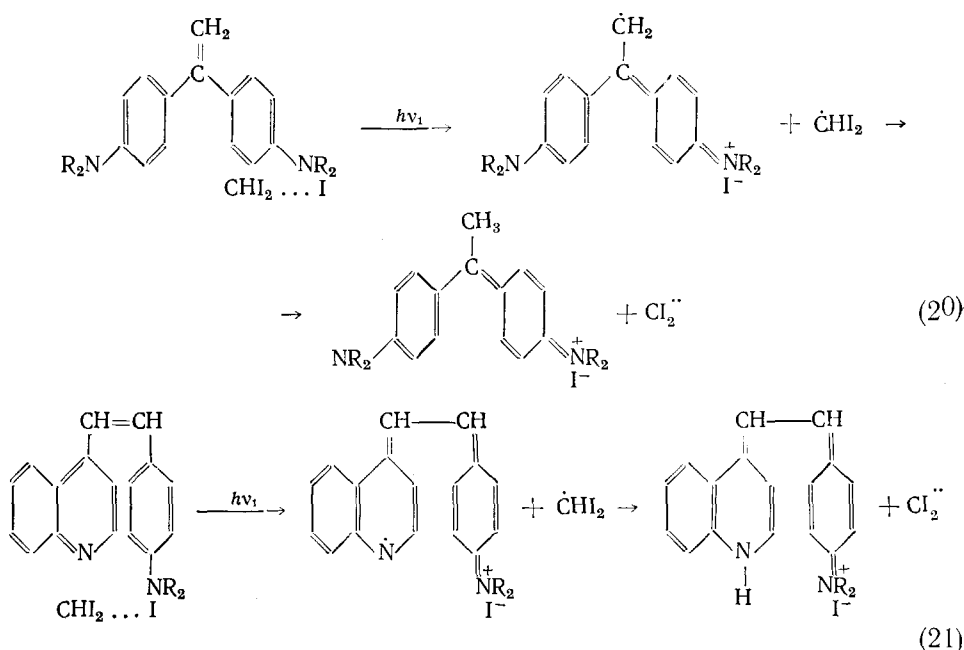
Ответственный за изображение краситель ($Кр^+$), поглощающий в видимой области ($\lambda_{2, \text{ макс}} = 600$ нм, $\epsilon = 1,2 \cdot 10^5$ дм³/моль·см), возникает по реакции:



Вуалирующие пленку радикалы $СВг_2^{\cdot\cdot}$ взаимодействуют с введенным ингибитором, возвращая ей прозрачность.

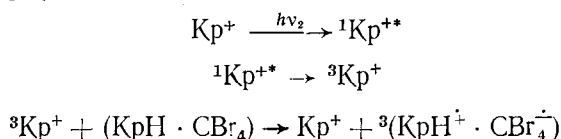
Квантовый выход на этой стадии в условиях непрерывной циркуляции газообразного азота составляет $\Phi = 0,1$ и отвечает $I_0 \Delta t_{0,2} = 10^{-2}$ дж/см².

Аналогичной совокупностью реакций обусловлено формирование изображения в слоях, включающих КПЗ на основе $СНI_3$ и винилиденовых или замещенных стироловых компонентов⁷⁴. В этих соединениях спектр поглощения смещается при освещении меньше, чем при переходе $КрН \rightarrow Кр^+$, так как не включает увеличение размеров системы непрерывного сопряжения (Nl в формуле (1)), а обусловлен только образованием электроакцепторных групп соответственно по реакциям:



Исходные КПЗ поглощают в этих системах в области 488 нм, а образующиеся красители при $\lambda_{\text{макс}} = 620$ и 580 нм соответственно.

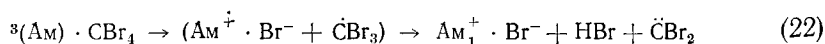
В цитируемых работах ^{13-16, 71} обсуждается также процесс оптического проявления экспонированной пленки. Скрытое изображение, возникающее в результате непродолжительного экспонирования излучением с $\lambda_1 < 450$ или 488 нм по реакциям (18) — (21) может быть проявлено фото воздействием в полосе поглощения красителя. Молекулы красителя используются при этом в качестве сенсibilizаторов. Эффект отсутствует при наличии O_2 , что свидетельствует о передаче энергии по триплетным уровням. Образование зерна из молекул красителя при проявлении протекает по схеме ¹³:



и далее в соответствии с реакциями (18), (19). В неэкспонированных местах из-за отсутствия вкраплений из молекул красителя пленка после проявления сохраняет желтый цвет, обусловленный наличием КПЗ. Рассмотренному выше процессу в работах ¹⁴⁻¹⁶ противопоставлен другой механизм, заключающийся в термической диссоциации комплекса в результате выделения в микрообъеме энергии, поглощенной вкраплениями Kp^+ . Заключение сделано на том основании, что слои, содержащие KpH окрашиваются также и при нагревании. Фиксация изображения осуществляется выдерживанием пленки при температуре $\sim 140^\circ \text{C}$, обеспечивающей разложение галогенсодержащего компонента и, следовательно, разрушение КПЗ. При этом желтая окраска исчезает и неэкспонированные места становятся светлыми. Из работы ¹³ следует, что таким способом изображение можно усилить в ~ 1400 раз, увеличив эффективный квантовый выход до ~ 140 , а значение $I_0 \Delta t_{0.2}$ до $7 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/см}^2$. Это соответ-

ствуется $S_{0,2}=0,03$ ед. ГОСТа. В лучших образцах величина $S_{0,2}$ достигает 0,1⁷² и близка к светочувствительности галогенсеребряных пленок с высоким разрешением.

Полимерные пленки, включающие КПЗ из амина—дибензиланилина — $(Am)_{70, 73, 74}$ и $СВг_4$, не окрашиваются при нагревании до 250°С. На основании анализа влияния акцепторов триплетной энергии на протекание фотохимических реакций⁷³ установлено, что комплекс $Am \cdot СВг_4$ ($\lambda_{\max}=365$ нм) при фотовозбуждении не подвергается диссоциации, а после интеркомбинационной конверсии передает по триплетным уровням поглощенную энергию молекулам Am , не находящимся в составе КПЗ. Последние в условиях высокой концентрации введенных компонентов формируют эксиплекс $^3(Am) \cdot СВг_4$, который подвергается диссоциации по схеме:



с образованием Am_1^+ ($C_6H_5-CH=N^+-CH_2-C_6H_5$) имеющего поглощение



в видимой области, $\lambda_{\max}=665$ нм. Оптическое усиление изображения в этой системе осуществляется по двухквантовому механизму⁷⁴ в соответствии с соотношением (при $Am \gg Am_1^+$):

$$\lg \frac{10^D - 1}{10^{D_0} - 1} = \frac{aI_0^2}{bI_0 + c[A_1]} \cdot \frac{[Am]}{d[A_2] + f[Am] + g} \cdot \frac{[CBr_4]}{k + h[CBr_4]} \cdot (t - t_0) \quad (23)$$

где D и D_0 —оптические плотности при 665 нм в момент времени t и t_0 , a, b, c, d, f, g, h, k —постоянные коэффициенты, A_1 и A_2 —кислород или другие акцепторы триплетной энергии однократно и двукратно возбужденной молекулы Am_1^+ соответственно, I_0 —интенсивность света, действующего в области $\lambda=665$ нм.

Оптическое усиление позволило увеличить эффективный квантовый выход от $\sim 0,14$ до ~ 14 и светочувствительность при 365 нм от $1,4 \cdot 10^{-2}$ до $1,4 \cdot 10^{-4}$ дж/см². В отличие от слоев на основе лейкокрасителей пленки, содержащие амины, являются более стабильными и не теряют светочувствительность в течение длительного времени. При фиксировании пленок нагреванием одновременно синтезируется устойчивый краситель из Am_1^+ и других компонентов слоя.

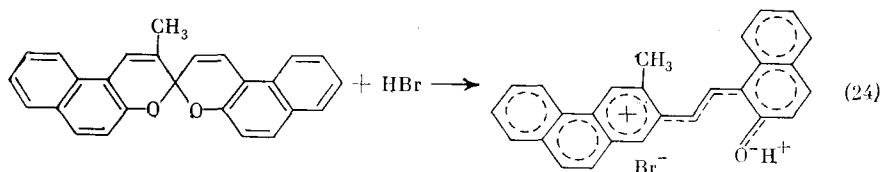
В светорепродукционном процессе используются в сочетании с $СВг_4$ ⁷⁵ или $СНI_3$ ⁷⁶ такие амины, как N, N' -дифенилендиамин, N, N' -дифенилпарафенилендиамин и др. Эти системы также чувствительны к УФ-свету и появление окраски в них связано с образованием стабильных катион-радикалов.

Область спектральной чувствительности пленок была расширена до ~ 540 нм при переходе к использованию в сочетании с $СВг_4$ оснований цианиновых красителей^{66, 67} и до 700 нм—при переходе к катионным цианиновым красителям⁶⁵. Наличие КПЗ между $СВг_4$ и цианиновыми красителями или их основаниями только предполагается^{65, 67}. Эти системы используются без усиления изображения. Для использования при репродуцировании в видимом свете предложены также композиции из катионных цианиновых красителей и анионных арилборатов $(BR_1R_2R_3R_4)^-$, где R_{1-4} —арилзамещенные группы, которые эффективно обесцвечиваются при фотовозбуждении красителя. В работах Лифанова и др.⁷⁷, Чибисова⁷⁸ установлено, что при фотовозбуждении цианиновых

красителей происходит эффективный переход электрона на краситель с образованием анион-радикала, если в системе одновременно находится донор — аскорбиновая кислота, дифениламин, гидрохинон и др., но в присутствии акцепторов образуются катион-радикалы.

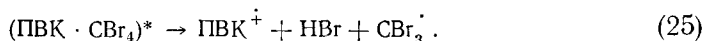
Фотографический процесс с участием $A-C-X_3$ условно называют свободно-радикальным. Следует заметить, во всех системах свободно-радикальные реакции осуществляются в режиме фотовозбуждения галогенметана ($\lambda < 300$ нм) вследствие его диссоциации, например, на $\dot{C}Br_3$ и $Br\cdot$ и протекания последующих реакций с участием этих радикалов⁶⁹. В том случае, если реакции инициированы фотовозбуждением КПЗ или донора, то первичной стадией является переход электрона от донора к галогенметану. Этот переход установлен методом импульсного фотолиза^{79, 18} при использовании также и жидкой системы: ароматические амины — CCl_4 . Характер последующих реакций определяется природой донора. В отличие от рассмотренных выше композиций, эти реакции протекают с участием радикала $\dot{C}Br_3$ и в жидкой фазе по цепному механизму при использовании таких доноров, как дифениламин⁶⁹, поливинилкарбазол (ПВК)⁸⁰. В освещенных пленках, включающих комплексы из ПВК и галогенметанов, при их помещении в растворитель наблюдается увеличение эффективного квантового выхода продукта фотоокисления ПВК от $5 \cdot 10^{-2}$ до ~ 1 в результате уменьшения жесткости матрицы и обеспечения условий для протекания свободно-радикальных реакций⁸⁰.

Сметс и др.⁸¹ предложили в качестве светочувствительной сложную систему, включающую КПЗ между поливинилкарбазолом и CBr_4 , а также ди- β -нафтоспиропиран. В этой системе используется хорошо известное^{2, 5} перемещение спектра поглощения спиропиранов из УФ- в видимую область в темновых условиях при изменении pH среды за счет протекания реакции:

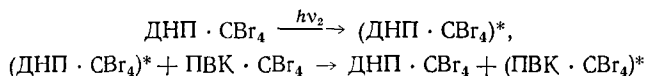


Усиление кислотных свойств пленок обусловлено фотодиссоциацией КПЗ при экспонировании в полосе его поглощения (формула (14)) при $\lambda_1 =$

$$= 405 \text{ нм: } \text{ПВК} \cdot \text{CBr}_4 \xrightarrow{h\nu_1} (\text{ПВК} \cdot \text{CBr}_4)^* \text{ и далее}$$

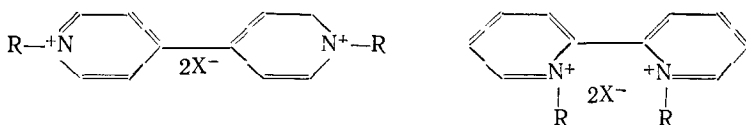


Квантовый выход продуктов реакции (25) близок к 0,23 и не зависит от содержания CBr_4 . Авторами установлена возможность оптического проявления возникшего при экспонировании скрытого изображения путем использования в качестве сенсibilизатора образующегося по реакции (24) бромида ди- β -нафтопирилия (ДНП), имеющего оптическое поглощение в области $\lambda_2 = 600-700$ нм. Поскольку скорость проявления возрастала пропорционально концентрации CBr_4 , авторы сделали предположение об образовании КПЗ между ДНП и CBr_4 и об их участии в реакции проявления:



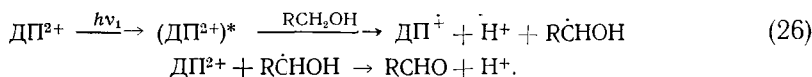
и далее реакция (25). Образующийся по реакции (25) НВг обеспечивает появление дополнительного количества окрашенного ДНП по реакции (24). Установлено также, что радикалы СВГ₃ внедряются в цепь и вместе с ПВК⁺ обеспечивают реакции сшивки полимера на экспонированных участках. В этой системе возможно получение изображения путем растворения несшитого ПВК.

При УФ-воздействии приобретают окраску также системы на основе солей дипиридила, обладающих акцепторными свойствами, таких как 2,2'-дипиридил (2,2'-ДП²⁺·2X⁻) и 4,4'-дипиридил (4,4'-ДП²⁺·X⁻)



находящихся либо в низкомолекулярной⁸²⁻⁸⁵, либо в полимерной форме⁸⁶. Спектр оптического поглощения указанных дикатионов лежит в области 200—300 нм.

Фотовозбуждение соли в присутствии донорного компонента, такого как пленкообразующий поливиниловый спирт (ПВС)⁸²⁻⁸⁵, приводит к образованию катион-радикалов ДП⁺ по схеме (на примере системы 4,4'-ДП²⁺—ПВС):



В случае водных растворов ДП²⁺ установлено⁸⁷, что фотовосстановление происходит необратимо только в присутствии первичных и вторичных спиртов за счет возможного отщепления протона, находящегося в α-положении к спиртовой группе, и образования соответствующего карбинола. Установленное тушение спиртами флуоресценции солей 2,2'-ДП²⁺ послужило основанием для заключения о том, что акцептирующим является синглетное возбужденное состояние соли. В случае жидкой фазы показано⁸⁸⁻⁹⁰, что 4,4'-ДП²⁺ образует с бензилат- и оксалат-анионами комплексы с переносом заряда, которые поглощают свет в области λ_{макс} = 370 нм и подвергаются при фотовозбуждении диссоциации с образованием ДП⁺. В твердофазной системе, включающей 4,4'-ДП²⁺·X⁻ и ПВС, квантовый выход образования катион-радикалов зависит от природы X⁻. Ниже приведена величина I₀·Δt_{0,2}, характеризующая чувствительность пленок к свету с λ₁ = 270 нм и значения квантового выхода Φ в зависимости от природы аниона в солях дипиридила:

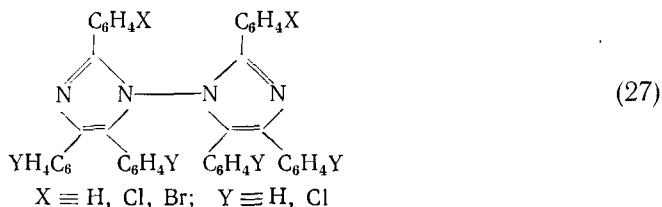
Анион	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
Φ	0,015	0,028	0,045	0,047
I ₀ · Δt _{0,2} · 10 ³ , Дж/см ²	200	130	82	80,6

Катион-радикалы ДП⁺ передают заряд кислороду при его введении. Однако растворимость кислорода в пленках из ПВС настолько низка, что полученное изображение сохранялось в течение всего времени наблюдения (1 год). В патенте⁸⁵ предложено вводить катионные красители

в композицию хлорид — 4,4'-дипиридил — ПВС. Нагревание такой системы после фотовосстановления соли обуславливает переход электрона с катион-радикала ДП⁺ на краситель и обесцвечивание последнего в результате образования лейкоформы. Такой переход электрона обеспечивает увеличение фоточувствительности в пределах одного порядка за счет увеличения коэффициента экстинкции пленок от $1,2\text{--}2,4 \cdot 10^4 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$ для ДП⁺ до $0,8\text{--}1,2 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$ при переходе к красителю.

В качестве чувствительной к УФ-воздействию системы предложена⁹¹ также композиция из бензоиллейкометиленового голубого как донора, и фоточувствительного акцептора — ароматического соединения с нитрогруппами. Освещение системы в полиэфирном связующем полимере в течение 2 сек лампой в 20 вт и последующее нагревание при 120° в течение 5 сек обеспечивает превращение подавляющей доли лейкоформы в краситель.

Компанией Дюпон де Немурс (США) разработан процесс «Дай-лакс»^{91–94}, изменение окраски в котором связано со взаимодействием следующих двух основных компонентов. В качестве светочувствительного компонента в этом процессе используются гексаарил-бис-имидазолы строения

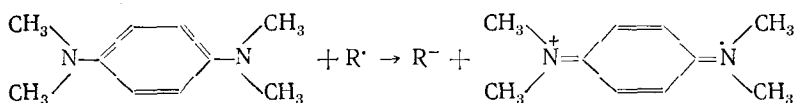


Изменяющим окраску компонентом являются амины^{92, 93} и лейкокрасители — КрН (см., например⁹⁴).

Димеры (27) под воздействием света с $\lambda_1 \approx 250\text{--}360 \text{ нм}$ подвергаются гомолитической диссоциации с образованием триарилимидазолила — R^{•95}:

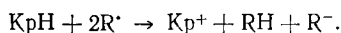


Эти радикалы поглощают в видимой области (530—620 нм), но характеризуются низким коэффициентом экстинкции ($\epsilon \sim 1,3\text{--}8,1 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ в растворе). Подробное исследование характера протекающих реакций в растворе^{96–100, 1, 2} показало, что радикалы (28) окисляют в темноте амины^{92, 93, 96}, а также лейкокрасители^{94, 96–100}. В случае использования аминов появление окраски обусловлено образованием катион-радикалов, например, в случае тетраметилпарафенилендиамина^{93, 95} по реакции

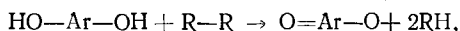


Максимум поглощения полученного катион-радикала отвечает длинам волн 575 и 625 нм, а коэффициент экстинкции в пленке составляет $\epsilon \sim 10^5 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$.

При использовании лейкоформы красителя окраска связана с образованием красителя⁹⁴ по реакции⁹⁶⁻¹⁰⁰:

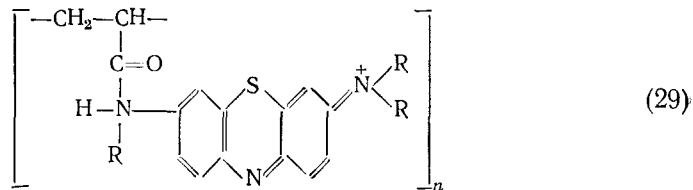


Для исключения окрашивания неэкспонированных участков пленки при воздействии УФ-света после записи изображения предложено использовать третий компонент⁹⁴ — 1,6- или 1,8-пиренхинон или 9,10-антрахинон — в сочетании с донорной полимерной матрицей. В результате взаимодействия с матрицей в возбужденном состоянии (под воздействием света с $\lambda_2 = 380-500$ нм) хиноны ($\text{O}=\text{Ar}=\text{O}$) переходят в форму гидрохинонов ($\text{HO}-\text{Ar}-\text{OH}$), которые вступают в реакцию с димерами в темновых условиях:



обеспечивая преобразование димера $\text{R}-\text{R}$ (27) в форму лофина (RH), нечувствительного к световому воздействию при $\lambda > 250$ нм. Процесс «Дайлакс» не предусматривает усиления изображения и может быть использован при получении дубликатов, в микрофильмировании. Его чувствительность составляет $I_0 \cdot \Delta t_{0,2} = 2 \cdot 10^{-3}$ Дж/см².

С целью получения бессеребряных слоев, чувствительных в красной области спектра, Остер и др.¹⁰¹⁻¹⁰³ изучили фотовосстановление тиазино-вых красителей, имеющих максимум оптического поглощения при 590—665 нм, до лейкоформы, поглощающей в УФ-области, в пленках из ПВС, а также в гидроксилсодержащих стеклах — фруктозе, глюкозе и т. д. Камогава^{104, 105} для получения пленок, изменяющих окраску под воздействием красного света, синтезировал полимер вида $(\text{Kp}^+)_n$:



Восстановление тиазинового красителя метиленового голубого — Mg^+ ($\lambda_{\text{макс}} = 665$ нм) до лейкоформы — MgH ($\lambda_{\text{макс}} \approx 260$ нм) в осажденных на подложку слоях в темновых условиях при контакте с газообразным донором H_2S изучено в работах Вартаняна^{106, 107}. Им высказано предположение¹⁰⁶, что наблюдаемое Лазаревым (1912 г.) фотообесцвечивание Mg^+ в желатиновых пленках связано с фотовосстановлением красителя до MgH . Остером и др.¹⁰¹ показано, что скорость снижения плотности оптического поглощения красителя в гидроксилсодержащих пленках и стеклах ускоряется при введении донорных компонентов, таких как аскорбиновая кислота, фенилгидразин, аллилниомочевина, SnCl_2 , этилендиаминтетрауксусная кислота и др., и линейно возрастает при увеличении отношения $(T/\eta)^{1/2}$, где T — температура, η — вязкость среды. Такая зависимость явилась основанием для вывода о том, что процесс обесцвечивания контролируется диффузией компонентов. Предполагается, что в отсутствие доноров восстановителем в большей степени, чем среда, являются невозбужденные молекулы красителя.

В работах Камогавы^{104, 105} изучено фотообесцвечивание полимерных красителей, введенных в матрицу из ПВС, целлюлозы вместе с донорами Fe^{2+} и энзимами. Как и ожидалось из рассмотрения явления в жидкой фазе¹⁰⁸⁻¹¹¹, введенные ионы Fe^{2+} не обеспечивают полного обесцвечи-

вания пленки, так как образующийся в ходе восстановления красителя ион Fe^{3+} является сильным окислителем и вызывает протекание обратной реакции в темноте. Энзимы увеличивают скорость фотовосстановления полимерного красителя, однако самым эффективным средством для ускорения процесса фотообесцвечивания является введение воды. Из приведенных в работе экспериментальных данных можно оценить, что пропускание при $\lambda=600 \text{ нм}$ возрастает от 4 до 94% в результате поглощения световой энергии $I_0 \cdot \Delta t = 1-4 \text{ дж/см}^2$.

По-видимому, установление того факта, что скорость реакции фотовосстановления контролируется диффузией и, следовательно, протекает медленно в твердой фазе, ограничило число исследований, поставленных с целью использования в фотографии процесса фотообесцвечивания красителей тиазинового ряда. В отличие от твердых слоев реакциям фотовосстановления тиазиновых красителей в жидкой фазе посвящено большое число работ. В случае использования водных, спиртовых растворов характер снижения концентрации красителя при его фотовозбуждении подтверждает ¹¹²⁻¹¹⁶ высказанное для твердой фазы предположение о том, что бесцветная лейкоформа образуется в результате взаимодействия возбужденной молекулы красителя с донором, а в его отсутствие — с невозбужденной молекулой красителя. В спиртовых растворах обнаружено также медленно протекающее разрушение функциональных групп в результате взаимодействия возбужденного красителя с растворителем. В водных и спиртовых растворах Kr^+ и Д не пребывают в состоянии комплекса, а взаимодействуют при соударении, о чем свидетельствует возрастание квантового выхода с увеличением концентрации донора по соотношению

$$1/\Phi = a + b/[D]. \quad (30)$$

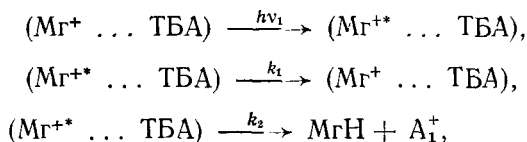
В работах Арвана и др. ^{24, 117-120} установлено образование σ -комплекса (квазилейкоформы) между Kr^+ и лейкоформой красителя другого класса, а также между Kr^+ и растворителем — пиридином под воздействием света в полосе поглощения Kr^+ . Доказано ¹²⁰, что присоединение пиридина или донорной добавки происходит к центральному атому азота красителя; это обуславливает обесцвечивание красителя. В работе ¹²¹ увеличение почти на порядок при введении аминов скорости восстановления Mg^+ гидроароматическими углеводородами в темновых условиях объясняется первичным образованием σ -комплекса и его последующей реакцией с углеводородами, заканчивающейся возникновением MgH , исходного амина и ароматической молекулы. В отличие от пленок из ПВС, при использовании в качестве пленкообразующего поливинилхлорида (ПВХ) установлена независимость квантового выхода продуктов реакции обесцвечивания Mg^+ в присутствии донора трибензиламина (ТБА) от концентрации Mg^+ и ТБА ^{122, 123} при $[\text{ТБА}] > 0,1 \text{ моль/дм}^3$. Значение Φ было рассчитано из экспериментальных данных по формуле

$$\lg(10^{D_0} - 1) - \lg(10^D - 1) = \Phi \frac{\epsilon \lambda I_0}{1,196 \cdot 10^5} \cdot \Delta t, \quad (31)$$

полученной интегрированием соотношения (17) при $D=D_0$, и составило $\Phi=0,08$. Здесь D_0 и D — соответственно плотность оптического поглощения при $\lambda_{\text{макс}}=665 \text{ нм}$ исходной пленки и пленки, освещенной в течение времени Δt монохроматическим светом ($\lambda=652 \text{ нм}$) интенсивностью I_0 .

Независимость Φ от $[\text{ТБА}]$ и $[\text{Mg}^+]$ свидетельствует о наличии ассоциатов между Mg^+ и ТБА, например, типа слабых σ -комплексов. При этом

имеет место совокупность реакций:

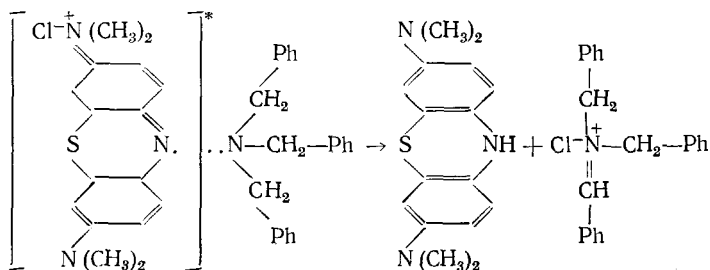


и значение Φ определяется соотношением

$$\Phi = \frac{[\text{MgH}]}{[\text{Mg}^{++} \dots \text{ТБА}]} = \frac{k_2}{k_2 + k_1},$$

отличающимся от зависимости (30) для фотовосстановления при соударении молекул компонент.

Поскольку при фотовозбуждении Mg^+ скорость фотообесцвечивания окрашенных пленок ПВХ в отсутствие донора совпадала с измеренной в присутствии трифениламина (ТФА), но возрастала в 130 раз при переходе к ТБА, и поскольку радикалы Mg^\cdot возникали в присутствии ТФА в большей концентрации, чем при введенном ТБА, сделан вывод о том, что ТБА обеспечивает восстановление Mg^+ до MgH путем передачи красителю не только электрона, но и атома Н по реакции:



При низких концентрациях ТБА, отвечающих по соотношению (15) заметной доле Mg^+ в неассоциированном состоянии, зависимость $\lg(10^D - 1) = f(\Delta t)$ обнаруживает два участка, соответствующих фотовосстановлению молекул красителя как в ассоциированном, так и в свободном состоянии. Разделение этих вкладов при различных концентрациях ТБА позволило определить значение $K \sim 10 \text{ дм}^3/\text{моль}$ (формула (15)). В рассмотренной системе светочувствительность в области $\lambda \approx 600\text{--}700 \text{ нм}$ соответствует снижению оптической плотности на $\Delta D = 1$ в результате воздействия падающего света энергией $I_0 \cdot \Delta t_{1,0} = 33 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$ ^{122, 123}. Эта величина приблизительно на два порядка превосходит светочувствительность окрашенных посредством Mg^+ пленок из ПВХ и обусловлена наличием ассоциатов, исключающих диффузионные ограничения над скоростью фотореакции.

Японские исследователи^{31, 4} предложили для использования в репродукции слои красителей, напыленные на подложку в вакууме при $60\text{--}70^\circ \text{C}$. (Эти слои ими названы TED — Termical Evaporated Dyes). В основе процесса лежит способность некоторых красителей димеризоваться в результате фотовозбуждения¹⁸. Поскольку димеры поглощают свет в области, смещенной на несколько десятков нм в сторону коротких волн по сравнению с поглощением мономера, изображение остается окрашенным и поэтому трудно отличимо от неэкспонированных участков.

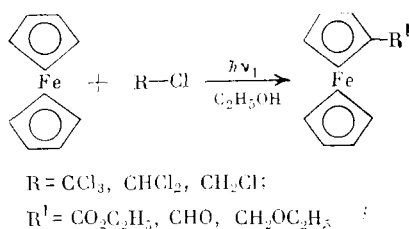
Для выявления изображения используется обработка слоя неполярным растворителем и нагревание. В первом случае краситель удаляется с неэкспонированных участков, но сохраняется на экспонированных за счет снижения растворимости в результате образования димеров. В случае ксантеновых красителей, таких как родамин Б и его производные, используется большая термическая устойчивость димеров по сравнению с мономерами. Для выявления экспонированных участков, отличающихся высоким содержанием димеров, использовано³¹ хорошо изученное ранее^{27, 30, 24} свойство этих красителей необратимо переходить в результате нагревания до 70—140°С в лактонную форму. После нагревания окрашенный слой сохраняется на экспонированных участках, но становится бесцветным на неэкспонированных, так как в отличие от катионного красителя, поглощающего в области 550 нм, спектр поглощения лактонной формы лежит в УФ-области. Светочувствительность слоев невелика ($\sim 0,3 \text{ Дж/см}^2$), но слои однокомпонентные и отличаются высокой разрешающей способностью.

V. СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КПЗ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

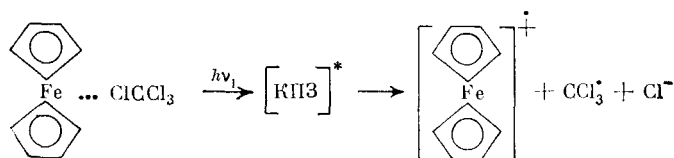
Можно указать еще на один класс соединений, которые, претерпевая фотохимические превращения с участием состояний с переносом заряда, весьма перспективны для создания регистрирующих изображение систем. Речь идет о металлоорганических соединениях, в первую очередь, ферроцене и его производных.

Основные работы, проведенные в течение последних десяти лет, показали, что фотохимия металлоорганических соединений имеет свои особенности, и ряд явлений еще не получил полного объяснения даже в случае простейших систем. Фотохимические реакции разложения ряда производных ферроцена впервые обнаружены в работах Несмеянова и сотр.^{124—126} Ряд обзоров посвящен фотохимии металлоценов и карбониллов переходных металлов^{127—129}. Механизмы фотохимических реакций преимущественно рассмотрены в случае растворов, и довольно трудно использовать эти результаты для реакций в твердых матрицах, тем более что для металлоорганических соединений эффекты растворителя весьма значительны. Использование металлоорганических соединений в регистрирующих системах основано на фотохимических реакциях в твердом состоянии, и химия фотопроцессов в большинстве случаев не установлена сколько-нибудь достоверно, за редким исключением¹³⁰.

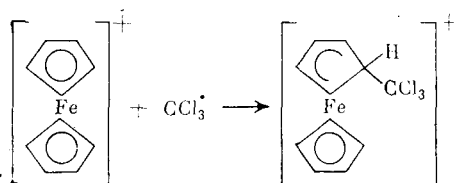
Для настоящего обзора представляют интерес системы, в которых фотохимические превращения идут с участием комплексов с переносом заряда. Именно они наиболее перспективны для использования в регистрирующих системах. Бранд и Снедден¹³¹ обнаружили в спектрах поглощения растворов ферроцена в четыреххлористом углероде диссоциативную полосу переноса заряда. При облучении этих растворов УФ-лучами количественно образуется тетрахлорферрат (III) феррициния. В присутствии соединений, содержащих подвижный водород, последний трансформируется в ферроцен¹³². Образование тетрахлорферрата феррициния наблюдали¹³³ также при фотоллизе ферроцена в гексахлорциклопентадиене. В растворах органических галогенпроизводных в этаноле происходят реакции фотохимического замещения ферроцена¹³⁴. Таким образом, удастся осуществить введение этоксикарбонил-, формил-, этоксиметил-, бензил- и аллил-групп в ферроценовую молекулу при действии УФ-излучения¹³⁵ по общей схеме:



УФ-спектр поглощения ферроцена в этаноле характеризуется полосой с $\lambda_{\text{макс}} = 440 \text{ нм}$, которая приписывается $d \rightarrow d^*$ -переходу, и полосой с $\lambda_{\text{макс}} = 325 \text{ нм}$, которая связывается с $3d \rightarrow \text{MO}^*$, $\text{MO} \rightarrow \text{MO}^*$ - или запрещенным по симметрии $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. Поглощение при длинах волн короче 300 нм , по-видимому, обусловлено $\pi \rightarrow \pi^*$ - или $n \rightarrow \pi^*$ -переходом¹³⁶. В растворах ферроцена в четыреххлористом углероде появляется поглощение с максимумом при 307 нм , связанное с переносом заряда. При использовании других галогенсодержащих органических растворителей, таких как хлороформ, дихлорметан, аллилбромид, бензилхлорид, бензотрихлорид и *n*-нитробензилхлорид, значение $\lambda_{\text{макс}}$ полосы ПЗ располагается в области от 300 до 380 нм , однако для таких хлоридов как *n*-бутилхлорид, аллилхлорид и ряд других не обнаружили полосы ПЗ в присутствии ферроцена. Соответственно выход продуктов замещения в последнем случае значительно меньше, чем в системах, образующих КПЗ. Детально механизм реакции замещения исследован в работе¹³⁷. Спектральная зависимость квантового выхода реакции фотозамещения (и разрушения ферроцена) указывает, что он равен нулю в области $d \rightarrow d^*$ -перехода, в то время как возбуждение состояния с переносом заряда приводит к эффективному образованию продуктов замещения. Возбуждение излучением более коротких длин волн стимулирует подобные реакции разрушения молекул ферроцена атомами хлора, образованными прямым фоторазложением галогенуглеводородов. Измерения методом флэш-фотолиза¹³⁷ позволили предположить механизм образования окрашенных продуктов: первая стадия фотохимической реакции, как и предполагалось в¹³¹, состоит в возбуждении и распаде КПЗ:

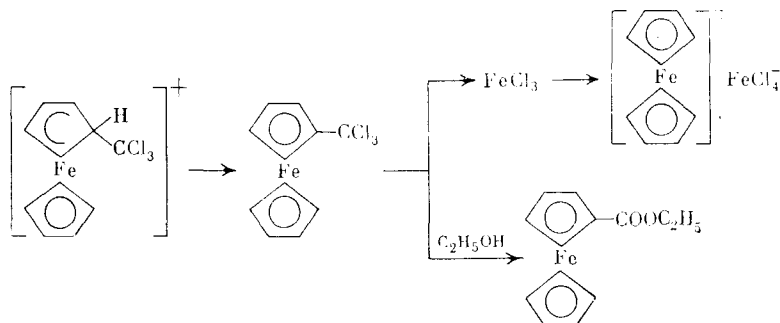


Согласно¹³⁸, катион феррицийный в противоположность ферроцену весьма реакционноспособен по отношению к свободным радикалам:



Последующие стадии определены менее достоверно. При импульсном освещении наблюдается образование FeCl_3 по суммарному процессу, подчиняющемуся кинетике реакции первого порядка с константой ско-

рости $\sim 1,6 \pm 0,5 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$, с последующим образованием тетрахлорферрата (III) феррициния и в присутствии этанола ферроценкарбоксилаты:



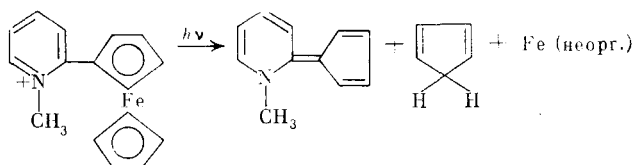
В отличие от нормальных ионов феррициния тетрахлорферрат (III) феррициния не взаимодействует с трихлорметильными радикалами. Образование тетрахлорферрата (III) феррициния в растворах ферроцена в CCl₄ предложено использовать в дозиметрах γ -излучения ⁶⁰Co¹³⁹, поскольку концентрация образующейся соли феррициния пропорциональна поглощенной дозе.

Образованные КПЗ между ферроценом и галогензамещенными углеводородами используется в регистрирующих слоях. В твердом состоянии при образовании КПЗ акцептор взаимодействует с пентадиенильным кольцом, а не с металлом³⁴. Точный механизм фотопроцессов в этих твердых системах не исследован, однако, безусловно, в основных стадиях он имеет много общего с реакциями, протекающими в растворах. Композиции, содержащие ферроцен или его производные, и фотолитические галогензамещенные углеводороды характеризуются спектральной чувствительностью, захватывающей видимую область, в отличие от многих других органических систем, чувствительных только в УФ-диапазоне. В системе, включающей ферроцен и CBr₄, образуется комплекс состава Фц·3CBr₄ с $\lambda_{\text{max}} = 388 \text{ нм}$ ¹⁴³. Полоса поглощения комплекса простирается в видимую область до $\sim 600 \text{ нм}$. Смещение полосы поглощения КПЗ в длинноволновую область при замене CCl₄ на CBr₄ связано с увеличением сродства к электрону, 0,15 и 1,17 эв соответственно. Формирование КПЗ и его спектр поглощения полностью определяют светочувствительность регистрирующих слоев и ее спектральный диапазон¹⁴³.

Композиции на основе ферроцена или его производных и галогенуглеводородов используются для изготовления репродукционных материалов с повышенной чувствительностью к видимому свету. Эти слои хорошо сохраняются в темноте, фиксируются при нагревании, легко активируются, не требуют химической обработки¹⁴⁰. Предложены и другие пути использования светочувствительных слоев, содержащих КПЗ. Так, слои на основе винилферроценовых сополимеров с галогенуглеводородами становятся электропроводящими на экспонированных участках. Последующее использование стадий электрофотографического процесса позволяет получить большое число копий с одного экспонированного слоя. В настоящее время получены слои с КПЗ из сополимеров винилферроцена с N-содержащими гетероциклическими соединениями и галогенуглеводородами; после их экспонирования и обработки метанолом получается окрашенное изображение¹⁴¹.

Последний процесс можно также рассматривать относящимся к общей фотореакции аммонийных форм азотсодержащих ферроценов¹⁴²,

которую впервые наблюдали на примере иодметилата α -пиридилферроцена:



Проведенное рассмотрение показывает, что имеются определенные достижения в использовании состояний с переносом заряда для создания светочувствительных слоев с разнообразными фотографическими характеристиками. Взаимодействия с переносом заряда являются универсальными — трудно назвать систему, в которой они бы не существовали и не давали бы вклад в фотохимические процессы, однако их выявление в ряде случаев встречает затруднения. Образование при фотовоздействии катион- и анион-радикалов вызывает изменение спектральных характеристик в видимой области при воздействии ИК- и УФ-излучений, что позволяет получать контрастные слои. Можно отметить, что среди прочих органических систем только слои, основанные на использовании состояний с переносом заряда, приближаются по чувствительности к бромсеребряным слоям. Это связано с возможностью применения физических проявителей, а также усиления скрытого изображения воздействием света на полосу поглощения окрашенных продуктов фотореакций. Эти слои также обладают специальными свойствами — чувствительностью в узких спектральных диапазонах, расположенных в видимой, ИК- и УФ-областях, возможностью осуществления многоцветной записи, а также записи голограмм.

Механизм фотопревращений КПЗ в настоящее время изучен главным образом в растворах. Перенесение полученных результатов на твердые слои вызывает серьезные возражения, особенно в системах, чувствительных к характеристике среды. Поэтому изучение фотохимии состояний с переносом заряда в твердых многокомпонентных системах, образующих КПЗ, является важным направлением в разработке светочувствительных слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Proceed. of the Symp. on Non-silver Photographic Process*, ed. R. J. Cox, Acad. Press, London, 1975.
2. В. А. Барачевский, Г. И. Лашков, В. А. Цехомский, *Фотохромизм и его применение*, «Химия», М., 1977.
3. R. C. Bertelson, in *Photochromism, Technology Chem.*, v. 3, ed. G. H. Brown, Wiley, London, 1971.
4. В. И. Шеберстов, А. А. Слуцкий, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 20, 151 (1975).
5. В. Д. Ермакова, В. Д. Арсенов, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, *Успехи химии*, 46, 292 (1977).
6. А. А. Слуцкий, В. И. Шеберстов, *Копировальные процессы и аппараты репрографии и малой полиграфии*, «Книга», М., 1971.
7. Т. А. Юрре, В. В. Шабуров, А. В. Ельцов, *ЖВХО им. Менделеева*, 19, 412 (1974).
8. P. Point de Moira, *J. Photogr. Sci.*, 22, 187 (1974).
9. В. И. Шеберстов, В. И. Успенский, М. С. Бородинкина, *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 20, 3 (1975).
10. В. И. Нагорный, В. И. Шеберстов, Там же, 11, 384 (1966).
11. R. M. Schaffert, *Electrophotography*, The Focal Press, London, 1976.
12. С. Г. Гренишин, *Электрофотографический процесс*, «Наука», М., 1970.
13. R. A. Fotland, *J. Photogr. Sci.*, 18, 88 (1970).

14. В. М. Козенков, Н. Н. Машталир, В. А. Барачевский, в сб. Успехи научной фотографии, т. 19, «Наука», М., 1978, стр. 142.
15. Н. Н. Машталир, В. А. Барачевский, В. М. Козенков, В. В. Белов, Е. А. Кузьмина, Ю. М. Удачин, Н. Н. Артамонова, П. П. Кисилица, Ю. В. Шулев, в сб. Бессерьбряные и необычные фотографические процессы. Тезисы докл. II Всесоюзн. конф., Кишиневский Гос. ун-т, Кишинев, 1975, стр. 90.
16. Н. Н. Машталир, Е. А. Кузьмина, А. А. Панкратов, Там же, стр. 93.
17. Англ. заявка 1431435 (1976); Изобр. за рубежом, 44, № 9, 15 (1976).
18. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», Л., 1967, гл. 3.
19. Б. И. Степанов, Введение в химию и технологию органических красителей, «Химия», М., 1976, гл. 1.
20. А. Я. Ильченко, М. М. Кульчинский, Л. И. Трушанина, Л. М. Ягупольский, Успехи научной фотографии, т. 17, «Наука», М., 1976, стр. 136.
21. Н. Кuhn, J. Chem. Phys., 17, 1198 (1949).
22. Сб. Органические полупроводники, ред. В. А. Каргин, «Наука», М., 1968, гл. 12.
23. Введение в фотохимию органических соединений, ред. Г. О. Беккер, «Химия», Л., 1976, гл. 2, 5, 12.
24. Г. А. Корсуновский, Х. А. Арван, в сб. Молекулярная фотоника, «Наука», Л., 1970, стр. 264.
25. Г. А. Корсуновский, ЖФХ, 42, 264 (1968).
26. А. Т. Вартамян, Там же, 35, 2241 (1961).
27. А. Т. Вартамян, Там же, 30, 1028 (1956).
28. А. Т. Вартамян, Там же, 30, 424 (1956).
29. А. Т. Вартамян, Там же, 36, 1891 (1962).
30. Г. А. Корсуновский, А. Н. Сидоров, Там же, 42, 286 (1968).
31. М. Keda, S. Taguchi, J. Photogr. Sci., 23, 6 (1975).
32. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
33. R. S. Mulliken, B. I. Person, Molecular Complexes, Wiley, London, 1969, chap. 1.
34. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Acad. Press, London, 1969, chap. 1, 2, 3, 10.
35. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, М., «Химия», 1973, гл. 3.
36. Molecular Complexes, ed. R. Foster, Acad. Press, London v. 1, Chap. 1, 6, 1973, v. 2, Chap. 3, 5, 1974.
37. Molecular Association, ed. R. Foster, Acad. Press, London, v. 1, 1975, p. 1, 151, 216.
38. Тезисы докладов II Всесоюзн. совещ. по комплексам с переносом заряда и нон-радикальным солям, «Зинатне», Рига, 1973.
39. Тезисы докладов III Всес. совещания по комплексам с переносом заряда и нон-радикальным солям, «Зинатне», Рига, 1976.
40. S. Yooa, J. Phys. Chem. Soc. Japan, 36, 1655 (1974).
41. О. Х. Полещук, Ю. К. Максютин, Успехи химии, 45, 2097 (1976).
42. K. Hausser, J. N. Murrel, J. Chem. Phys., 27, 510 (1957).
43. J. J. Weiss, Phyl. Mag., 8, 1169 (1963).
44. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, «Мир», М., гл. 1, 1972.
45. S. P. McGlynn, J. D. Boggs, J. Am. Chem. Soc., 80, 5096 (1958).
46. С. П. Мак-Глинн, Успехи химии, 29, 1149 (1960).
47. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Труды II Всесоюзн. совещ. по органическим полупроводникам, «Зинатне», Рига, 1968, стр. 6.
48. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, П. А. Стунжас, Ж. структ. химии, 7, 868 (1966).
49. Х. С. Багдасарьян, Двухквантовая фотохимия, «Наука», М., 1976, гл. 1.
50. F. Stewart, M. Eisher, W. R. Carper, J. Chem. Phys., 44, 2866 (1966).
51. F. Stewart, M. Eisher, Mol. Phys., 12, 173 (1967).
52. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки и техники, сер. физ. химия, т. 2, М., 1973.
53. Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучев, В. В. Смирнов, Успехи химии, 42, 1545 (1973).
54. Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Там же, 41, 1566 (1972).
55. S. Nagakura, in Excited States, ed. E. C. Lim, Acad. Press London, v. 2, 1975, p. 216.
56. M. Suzuki, Y. Yamamoto, M. Irie, K. Hayashi, J. Macromol. Sci.-Chem., A10, 1607 (1976).
57. Э. М. Косовер, в сб. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969, стр. 36.
58. M. Irie, H. Masuhara, K. Hayashi, M. Mataga, J. Phys. Chem., 78, 341 (1974).
59. Y. Ahiba, S. Katsumata, K. Kimura, Chem. Phys. Letters, 13, 213 (1972).
60. А. Д. Гришина, В. Д. Ермакова, Высокомолекулярные соединения, 19A, 2228 (1977).

61. Г. М. Чернов, А. Д., Гришина, В. Д. Ермакова, В. Д. Арсенов, Там же, 18А, 2192 (1976).
62. А. Д. Гришина, В. Д. Ермакова, Г. М. Чернов, Тезисы III Всесоюз. совещ. по фотохимии, М., 1977, стр. 158.
63. М. Г. Кузьмин, ЖВХО им. Менделеева, 19, 362 (1974).
64. А. А. Волькенштейн, Э. В. Кувалдин, Фотоэлектрическая импульсная фотометрия, «Машиностроение», Л., 1975.
65. Пат. ФРГ 1152608 (1963); С. А., 61, 3850 (1964).
66. А. С. Hazy, J. E. Shirey, L. Ramis, Англ. заявка 1423620 (1976); Изобр. за рубежом, 44, № 3, 1976.
67. R. H. Sprague, J. Urbancik, J. Stewart, Photograf. Sci. and Eng., 9, 133 (1965).
68. R. Foiland, Брит. пат. 180883 (1970); С. А., 73, 30631 (1970).
69. R. H. Sprague, H. L. Fichter, E. Wainer, Photogr. Sci. and Eng., 5, 98 (1961).
70. А. Д. Гришина, Химия высоких энергий, 13, 137 (1979).
71. А. С. Hazy, V. P. Petro, Laser Focus, 8, № 2, 32 (1972).
72. R. A. Folland, H. L. Fichter, Пат. США 3510300 (1970); С. А., 76, 40306 (1972).
73. Г. М. Чернов, А. Д. Гришина, А. В. Ванников, в сб. X координационное совещание по органическим полупроводникам. Тезисы докладов. Косов, 1979, стр. 67.
74. А. Д. Гришина, Г. М. Чернов, Там же, стр. 56.
75. N. Hiroyuki, I. Yoshinobu, Y. Masatsugu, Яп. пат. 75104636 (1975); С. А., 84, 67894 (1976).
76. R. A. Folland, V. E. Straughan, J. Cameron, Пат. ФРГ 2028419 (1970); С. А., 74, 70269 (1971).
77. Ю. И. Лифанов, В. Е. Коробов, А. В. Карякин, А. К. Чибисов, Химия высоких энергий, 9, 265 (1975).
78. А. К. Chibisov, J. Photochem., 6, 199 (1976).
79. О. Д. Дмитриевский, в сб. Молекулярная фотоника, «Наука», Л., 1970, стр. 144.
80. О. В. Коллинов, В. В. Колесникова, В. К. Милинчук, в сб. X координационное совещание по органическим полупроводникам, Тезисы докладов, Косов, 1979, стр. 82.
81. G. J. Smets, J. Thoen, A. Aerts, J. Polym. Sci., C, 51, 119 (1975).
82. В. Ф. Иванов, А. Д. Гришина, Б. И. Шапиро, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1383.
83. В. Ф. Иванов, А. Д. Гришина, Там же, 1977, 1783.
84. В. Ф. Иванов, А. Д. Гришина, Тезисы III Всесоюзн. совещ. по фотохимии, М., 1977, стр. 153.
85. M. Tsuneyuki, Яп. пат. 7590321 (1975); С. А., 84, 114178 (1976).
86. M. S. Simon, P. T. Moore, J. Polym. Sci., Polym. Ed., 13, 1 (1975).
87. A. S. Hopkins, A. Ledwith, M. F. Stum, Chem. Commun., 1970, 494.
88. A. Ledwith, J. H. Wood, J. Chem. Soc., C, 1970, 1422.
89. B. G. White, Trans. Faraday Soc., 65, 2000 (1969).
90. Н. Н. Мельников, Е. Т. Новиков, Б. А. Хаскин, Химия и биологическая активность дипиридинов и их производных, «Химия», М., 1975.
91. M. Tsuda, A. Ohshima, Яп. пат. 7600941 (1976); С. А., 85, 1148445 (1976).
92. L. A. Cescon, R. Dessauer, Брит. пат. 1271174 (1972); С. А., 77, 27439 (1972).
93. L. A. Gescon, R. Dessauer, Пат. ФРГ 2028124 (1971); С. А., 76, 119931 (1972).
94. L. A. Cescon, Пат. ФРГ 1772534 (1972); С. А., 77, 27439 (1972).
95. T. Hayashi, K. Maeda, M. Takenchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1717 (1964).
96. R. H. Riem, A. McLachlan, G. R. Coraor, E. J. Urban, J. Org. Chem., 36, 2272 (1971).
97. L. A. Cescon, G. R. Coraor, R. Dessauer, E. F. Silversmith, E. J. Urban, Там же, 36, 2262 (1971).
98. L. A. Cescon, G. R. Coraor, R. Dessauer, A. S. Deutsch, H. L. Jackson, A. L. A. McLachlan, K. Marcali, E. M. Potrafke, R. E. Read, E. F. Silversmith, E. J. Urban, Там же, 36, 2267 (1971).
99. A. McLachlan, R. H. Riem, Там же, 36, 2275 (1971).
100. R. L. Cohen, Там же, 31, 2280 (1971).
101. G. Oster, N. Wotherspoon, J. Chem. Phys., 22, 157 (1954).
102. G. Oster, N. Wotherspoon, J. Am. Chem. Soc., 79, 4836 (1957).
103. B. Brody, G. Oster, Там же, 81, 5099 (1959).
104. Н. Katogawa, M. Kato, Sugiyama, J. Polym. Sci., A1, 2967 (1968).
105. H. Katogawa, J. Appl. Polym. Sci., 13, 1883 (1969).
106. А. Т. Вартамян, Ж. физ. химии, 29, 1304 (1955).
107. А. Т. Вартамян, Там же, 29, 1447 (1955).
108. G. Parker, J. Phys. Chem., 63, 26 (1959).
109. G. Hatchard, G. Parker, Trans. Faraday Soc., 57, 1093 (1961).
110. R. Hardwick, J. Am. Chem. Soc., 80, 5667 (1958).
111. R. Hardwick, J. Phys. Chem., 66, 349 (1962).
112. M. Koizumi, H. Obata, S. Hayashi, Bull. Chem. Soc., Japan, 37, 117 (1964).

113. S. Kato, M. Morita, M. Koizumi, Там же, 37, 108 (1964).
114. M. Kosui, K. Uchida, M. Koizumi, Там же, 38, 1958 (1965).
115. Y. Usui, Там же, 38, 206 (1965).
116. M. Noto, H. Kobayashi, M. Koizumi, Там же, 42, 2464 (1969).
117. X. Л. Арван, Ж. физ. химии, 40, 972 (1966).
118. X. Л. Арван, Там же, 40, 977 (1966).
119. X. Л. Арван, Д. Н. Глебовский, Там же, 25, 2822 (1961).
120. X. Л. Арван, В. Е. Холмогоров, ДАН СССР, 169, 365 (1966).
121. Y. Iwasawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamari, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, 1697.
122. А. Д. Гришина, в сб. Способы записи информации на бессеребряных носителях, «Вища школа», Киев, вып. 8, 1977, стр. 56.
123. А. Д. Гришина, Высокомолекул. соед., 19Б, 411 (1977).
124. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. И. Романенко, Н. А. Родионова, Г. П. Зольникова, ДАН СССР, 155, 1130 (1964).
125. A. N. Nesmeyanov, Pure Appl. Chem., 17, 220 (1968).
126. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. И. Романенко, В. Н. Постов, Г. П. Зольникова, В. А. Блонова, Р. М. Комянова, ДАН СССР, 173, 589 (1967).
127. E. Korner von Gustorf, F. W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch., 13, 366 (1969).
128. V. Balzani, V. Carassiti, Photochemistry of Co-ordination Compounds, Acad. Press, London, 1970.
129. M. Wrighton, Chem. Rev., 74, 401 (1974).
130. Concepts of Inorganic Photochemistry, ed. A. W. Adamson, P. D. Fleischauer, chap. 6, 9 Wiley, London, 1975.
131. J. G. D. Brand, W. Snedden, Trans. Faraday Soc., 53, 894 (1957).
132. E. Korner von Gustorf, H. Koller, M. J. Jun, G. O. Schenk, Chem. Eng. Tech., 35, 591 (1963).
133. I. J. Spilners, J. Organometal. Chem., 11, 381 (1968).
134. Y. Hoshi, T. Akiyama, A. Sugimori, Tetrahedron Letters, 1970, 1485.
135. T. Akiyama, Y. Hoshi, S. Goto, A. Sugimori, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1851 (1973).
136. D. R. Scott, R. S. Becker, J. Chem. Phys., 35, 516 (1961).
137. T. Akiyama, A. Sugimori, H. Hermann, Bull. Chem., 46, 1855 (1973).
138. A. L. J. Beckwith, R. J. Leydon, Tetrahedron Letters, 1963, 385.
139. E. Koerner von Gustorf, H. Köller, M. Jun, G. O. Schenk, Z. Naturforsch., 19b, 170 (1964).
140. НИИТЭХИМ, Обзорная информация, сер. «кремнийорганические продукты и их применение». Применение ферроцена, 1976.
141. D. M. Allen, J. Phot. Sci., 24, 61 (1976).
142. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, А. В. Герасименко, Н. С. Сазонова, ДАН СССР, 149, 1354 (1963).
143. А. Н. Несмеянов, А. В. Ванников, В. А. Зверьков, Л. В. Балабанова, Г. А. Швехгеймер, Н. С. Кочеткова, ДАН СССР, 240, 121 (1978).

Институт электрохимии АН СССР,
Москва